

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

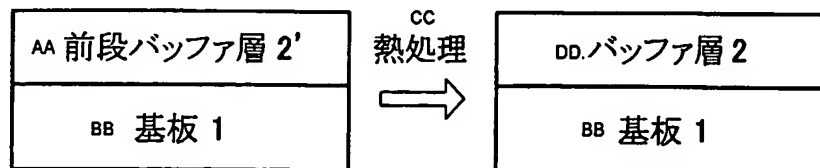
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/040662 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 33/00 (ISHIZAKI, Jun-ya) [JP/JP]; 〒379-0196 群馬県 安中市 磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所内 Gunma (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013910
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 30 日 (30.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-317354  
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002) JP
- (74) 代理人: 菅原 正倫 (SUGAWARA, Seirin); 〒460-0008 愛知県 名古屋市中区 栄二丁目 9 番 3 0 号 栄山吉ビル Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内 1 丁目 4 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 石崎 順也
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: Zn SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: Zn 系半導体発光素子およびその製造方法



AA...PRELIMINARY BUFFER LAYER 2'  
BB...SUBSTRATE 1

CC...HEAT TREATMENT  
DD...BUFFER LAYER 2

(57) Abstract: A preliminary buffer layer (2') is formed on a major surface of a substrate (1) as a polycrystalline layer or an amorphous layer. The preliminary buffer layer (2') is constituted of an In compound or a Zn compound which is not included in the substrate (1). Before forming a light-emitting region, the preliminary buffer layer (2') is subjected to a heat treatment for recrystallization so as to be formed into a buffer layer (2). With this method, a Zn semiconductor light-emitting device can be produced easily and the quality of the light-emitting region can be improved.

(57) 要約: 基板 1 の主表面上に、基板 1 に含まれない In 系化合物または Zn 系化合物を構成材料とする前段バッファ層 2' を多結晶層またはアモルファス層として積層形成させる。そして、発光領域を形成する前に、該前段バッファ層 2' に対して再結晶化のための熱処理を施すことによりバッファ層 2 とする。これにより、簡便に製造可能であるととも、発光領域の品質を高めることを可能とする Zn 系半導体発光素子およびその製造方法を提供する。

WO 2004/040662 A1

## 明 細 書

## Zn系半導体発光素子およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、Zn系半導体発光素子およびその製造方法に関する。

## 背景技術

ZnO（酸化亜鉛）は、バンドギャップエネルギーが3.4 eVを有する直接遷移型の半導体である。そこで、ZnOまたはZnOを母物質としたZn系半導体は、青色から紫外域の発光を可能とする発光素子の素材として有望視されている。しかしながら、GaAs系半導体などを用いた発光素子とは異なり、良質なZn系半導体からなる単結晶基板が安価に得られないことから、例えばサファイア基板などの異種基板上に、Zn系半導体からなる発光領域をエピタキシャル成長させてZn系半導体発光素子は製造されている。そのため、発光効率や発光波長の半値幅などの発光特性に係わる発光領域の結晶性を確保するため、基板と発光領域との間に形成されるバッファ層の結晶性向上を図るなどの種々の試みがなされている。

上記Zn系半導体発光素子に係わるバッファ層の結晶性向上を図るものとしては、例えば、サファイア基板上に発光領域の形成温度よりも低温にてバッファ層となるべき単結晶の積層体を形成して、その後、発光領域の形成温度と同程度の温度にて熱処理を施し、表面を平坦化させバッファ層となすものが、特開2001-68485号公報に開示されている。

しかしながら、上記特開2001-68485号公報のように、発光領域の形成温度よりも低温の条件で、バッファ層となるべき積層体を単結晶層として形成するには、その形成に係わる形成温度や形成時間などの条件を厳しく調整する必要が生

じる。さらに、例えば特開 2 0 0 1 - 6 8 4 8 5 号公報に開示されている R S

(Radical Source) - M B E (Molecular Beam Epitaxy) 装置などを用いて形成する場合、ラジカル発生のために用いる周波数帯の調整等も必要となる。このように、バッファ層となるべき積層体を単結晶層として形成することは、その工程管理上に

- 5    において高い精度が要求されるとともに、コスト高の要因ともなる。そもそも、Z n O を含む Z n 系半導体は、他の青色発光を可能とする I n G a N 系半導体などよりも安価である点が、産業利用上の魅力の 1 つである。この観点から言っても、できる限り安価に Z n 系半導体を製造することは、重要な課題である。

- 10    本発明は、上記課題を考慮してなされたものであって、簡便に製造可能であるとともに、発光領域の品質を高めることを可能とする Z n 系半導体発光素子および、その製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

- 15    上記課題を解決するための本発明の Z n 系半導体発光素子の第一の製造方法は、基板の主表面上に、該基板に含まれない I n 系化合物または Z n 系化合物よりなるバッファ層を形成し、該バッファ層上に Z n 系化合物よりなる発光領域を形成する Z n 系半導体発光素子の製造方法であって、

- 20    前記基板の主表面上に多結晶層またはアモルファス層の積層体を形成した後、前記発光領域を形成する前に、前記積層体を熱処理して前記バッファ層となすことを特徴とする。

- 25    本発明は、発光領域が Z n 系化合物からなる Z n 系半導体発光素子を対象とするものである。また、基板と発光領域との間に形成されるバッファ層の形成過程を工夫することにより、発光領域の結晶性向上を図るものである。そこで、本発明に係る第一の製造方法の特質すべき点は、まず、基板の主表面上に、該基板に含まれない I n 系化合物または Z n 系化合物からなる多結晶層またはアモルファス層の積

層体（以下、前段バッファ層とも呼ぶ）を形成し、その後、発光領域を形成する前に、この前段バッファ層を熱処理してバッファ層となすものである。このように、まず、前段バッファ層を、多結晶またはアモルファス層として形成することで、単結晶層として形成するよりも簡便に形成させることができる。また、まず前段バッファ層を多結晶層またはアモルファス層として形成することで、単結晶層として形成した場合に危惧される、例えば、基板との格子定数の違いに起因したミスフィット転位や、層厚方向に沿って成長する貫通転位などが、ある特定の配向面に沿って過度に集中発生することを効果的に抑えることができる。そして、この前段バッファ層に対して再結晶化のための熱処理を施す。該熱処理の処理温度や処理時間などは、少なくとも再結晶化が起こるように前段バッファ層の構成材料に応じて適宜設定される。このように、前段バッファ層に対して再結晶化のための熱処理を施すことでバッファ層となる。この再結晶化中に、前段バッファ層における基板側の主表面近傍の層部は、基板の主表面の結晶構造に起因した格子定数などに合わせる形で再結晶化が進み、また、前段バッファ層の基板側とは反対側の主表面近傍の層部も自身の下地の層の格子定数などに合わせる形で再結晶化が進む。その結果、配向性を向上させることができるとともに、前段バッファ層にボイド欠陥などの欠陥や、上記した転位などが取り込まれていたとしても、熱処理による再結晶化の過程にて低減させることが期待できる。この転位について言えば、たとえ前段バッファ層に取り込まれていたとしても、転位の方位がそもそもランダムであるので、熱処理の過程において転位に起因した応力を緩和する形で、再結晶化が進むことが期待できる。このようにして、簡便に高品質なバッファ層の形成が可能となり、ひいては、その上に形成させる発光領域の品質も高めることが可能となる。ここでの熱処理は、再結晶化のために施されるものであるが、バッファ層の基板側とは反対側の主表面の平坦性も同じくして向上することになる。

25 上述のバッファ層を構成するZn系化合物としては、具体的には、ZnOや、Z

n Oを母物質としてZ n（亜鉛）サイトの一部をM g（マグネシウム）などで置換させたものや、Z n OにおけるO（酸素）サイトの一部をS（硫黄）、S e（セレン）、T e（テルル）などで置換させたものを用いることができる。この中でも、混晶系にすると組成揺らぎなどが過度に発生する場合も想定されるので、特にZ n Oが好適であると言える。一方、バッファ層を構成するI n系化合物としては、具体的には、公知のインジウム系酸化物や、錫を添加させたI T O（酸化インジウム錫）などを用いることができるが、特に、I T Oは、電気伝導率（常温）が $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度と導電性に優れ、可視光領域に対して透明であるので好適な材料であると言える。さらに、I T Oは、例えばサファイア基板とZ n Oとの間の格子定数を有するものなので、基板をサファイア基板とし、バッファ層の構成材料をI T Oとした場合、基板と発光領域をなす層との格子定数差を緩和させる効果も期待できる。

前段バッファ層は、多結晶層またはアモルファス層として形成させるが、次に、まず多結晶層として形成させる場合に係わる本発明の特徴について述べる。すなわち、本発明の第一の製造方法において、基板は単結晶基板であり、積層体を単結晶基板の主軸方向に配向した結晶粒からなる多結晶層として形成することを特徴とする。

使用する基板を単結晶基板とすることで、前段バッファ層を多結晶層として形成する際、層面内方向に比べて単結晶基板の主軸方向（層厚方向）に配向した結晶粒からなる多結晶層とすることが簡便に可能となる。そこで、特に、前段バッファ層は、層厚方向に配向した結晶粒からなる多結晶層とすることが望ましい。このような多結晶層とすることで、前段バッファ層に熱処理を施しバッファ層となす際に、層面内方向の配向性のみを高めればよいことになる。その結果、より品質が向上したバッファ層とすることが、簡便に可能となる。また、上述したミスフィット転位や貫通転位は、基本的に、基板の主表面における層面内方向の格子定数と、前段バ

ッファ層を構成する材料の層面内方向の格子定数との差に起因して発生しやすいものである。層厚方向に配向した結晶粒からなる多結晶層としても、上記同様、単結晶層として形成するよりも転位や欠陥の発生を効果的に抑制できる。

さらには、上記前段バッファ層とされる積層体を、基板の主表面上から該積層体の最表面に至る柱状結晶粒が、該基板の主表面上に密集配列したものとして形成することが望ましい。このように、前段バッファ層を、それぞれ層厚方向に配向した柱状結晶粒が基板の主表面上にて密集配列させた形とすることは、これら柱状結晶粒を、個別に基板の主表面上にて密集配列するようにドット形成する形に対応する。ただし、それぞれ柱状結晶粒の結晶粒間に対しては、層厚方向における少なくとも一部区間（全区間も含む）において隙間が生じる形となればよい。ここで、隙間とは、例えば空気や柱状結晶粒より粒径が径小とされる結晶粒などにて構成されるものを指す。このような多結晶層として前段バッファ層を形成することで、それぞれ柱状結晶粒が層厚方向に選択成長する過程において、層面内方向への成長が効果的に抑制されることになる。その結果、前段バッファ層に発生する転位や欠陥の発生や、その成長をより効果的に抑制することが可能となる。また、柱状結晶粒を密集配列させることで、前段バッファ層を熱処理にて再結晶化させる際には、それぞれの柱状結晶粒を種結晶として簡便に再結晶化させることができ、ひいては、高品質なバッファ層とすることが可能となる。

上述のように、前段バッファ層を、柱状結晶粒が基板の主表面上に密集配列したものとして形成するのが望ましいが、特には、柱状結晶粒を、前段バッファ層とされる積層体の最表面（基板側とは反対側の面）にて、少なくとも自身と隣接する柱状結晶粒との結晶粒間に隙間が生じるように形成するのが望ましい。前段バッファ層の基板側とは反対側の最表面は、発光領域となる層に最近接した面となるので、特に、転位や結晶欠陥などが低減された結晶性に優れたものとする必要がある。そこで、前段バッファ層の基板側とは反対側の最表面にては、少なくともそれぞれ隣

接する柱状結晶粒の結晶粒間に隙間が生じるようにすることで、転位や結晶欠陥の成長が、前段バッファ層の基板側とは反対側の最表面まで至ることを効果的に抑制することが可能となる。その結果、バッファ層における基板側とは反対側の最表面の結晶性を向上させることが可能となり、ひいては、発光領域の品質をさらに高めることが可能となる。なお、ここで言う柱状結晶粒とは、その層面内における平均粒径が、5 nm～500 nm程度のものであり、柱状結晶粒が密集配列した状態とは、柱状結晶粒の層面内における表面被覆率が50%から99%程度となるものである。

ここまでに前段バッファ層を多結晶として形成させる場合について述べてきたが、次に、前段バッファ層をアモルファス層として形成させる場合について述べる。すなわち、本発明の第一の製造方法において、基板は単結晶基板であり、前段バッファ層とされる積層体をアモルファス層として形成し、該積層体を熱処理して多結晶のバッファ層となすことを特徴とする。

まず、単結晶基板の主表面上に形成する前段バッファ層をアモルファス層とする。ここで、アモルファス層とすることで、多結晶層とするよりもさらに、基板との格子定数の違いに起因したミスフィット転位や、層厚方向に沿って成長する貫通転位などが、ある特定の配向面に沿って発生することを効果的に抑制することが可能となる。そして、この前段バッファ層に対して熱処理を施し再結晶化させる際にも、単結晶基板を用いることにより、配向しやすい形で再結晶化が進むので、簡便に多結晶のバッファ層とすることが可能となる。その結果、転位や結晶欠陥の発生、さらには、その成長が効果的に抑制された結晶性に優れたバッファ層とすることが可能となる。また、アモルファス層の前段バッファ層を再結晶化させて多結晶とする際には、上述同様に、単結晶基板を用いているので層厚方向に配向した多結晶とすることが簡便に可能となる。つまり、転位や結晶欠陥の発生をより低減させるために前段バッファ層をアモルファス層とした場合にも、再結晶化にて多結晶となす熱

処理条件を、上記した前段バッファ層を多結晶層として形成させる際の形成温度や形成時間などの形成条件に適宜対応させることで、上記同様の配向性を有した結晶状態の多結晶となるように再結晶化させることが可能となる。

- 上述のように前段バッファ層を多結晶層またはアモルファス層とすることで、単
- 5 結晶層として形成するよりも、高品質なバッファ層を簡便に形成できる。具体的には、少なくとも形成温度を400℃以下に設定しておけば、前段バッファ層を多結晶層またはアモルファス層として形成させることができる。ここで、前段バッファ層の形成温度が400℃を超えると、層面内方向の配向性が高まり、つまり、単結晶化が進みやすくなるので、転位や結晶欠陥の発生を十分に抑制できない場合が想定される。また、その形成温度の下限値は常温としておけばよい。このように設定
- 10 する前段バッファ層の形成温度範囲内においては、その温度をより高温に設定するに従い、アモルファスから多結晶へと、結晶状態を調整することができる。前段バッファ層に用いる構成材料にもよるが、常温から350℃程度の範囲に形成温度を設定させた場合はアモルファス層とすることができ、一方、それ以上に形成温度を
- 15 高温に設定させた場合は多結晶層とすることができる。

- 多結晶層またはアモルファス層の積層体をバッファ層となすために、前段バッファ層に施す熱処理の温度は、前段バッファ層とされる積層体の形成温度よりも高温に設定することが望ましい。この前段バッファ層に施す熱処理は、再結晶化させることで、より配向性の高い結晶状態とするために行うものである。そのため、熱処
- 20 理にて与える再結晶化のための熱エネルギーは大きいほどよく、該熱エネルギーは、熱処理温度の高温化や、熱処理時間の長時間化などにより大きくすることができる。しかしながら、熱処理時間の長時間化は作業効率の低下を招くことにもなる。そこで、熱処理温度を、少なくとも前段バッファ層の形成温度よりも高温に設定することで、熱処理時間を過度に長く設定することなく、効率よく前段バッファ層の再結
- 25 晶化を行うことが可能となる。また、このように熱処理温度を設定することで、前



段バッファ層よりも、少なくとも配向性を高めたバッファ層とすることができる。  
なぜなら、再結晶化のための熱エネルギーを大きくするに従い、例えば、アモルファスから多結晶へといった具合に、配向性の高いバッファ層とすることが可能となるからである。

- 5 上述した前段バッファ層に施す熱処理の温度は、勿論、該前段バッファ層の形成温度よりも高ければ高いほどよいが、特に、発光領域を形成するための形成温度よりも高温に設定するのが望ましい。発光領域は、当然、結晶性に優れた、より単結晶に近いもの（単結晶も含む）が要求されるために、その形成温度は、前段バッファ層の形成温度よりも高温に設定するのが得策と言える。また、その際の発光領域の形成温度は、発光領域の構成材料にもよるが、例えば、300～1000℃程
- 10 度の範囲とされる。そこで、前段バッファ層に施す熱処理の温度を、少なくとも発光領域を形成する温度よりも高温に設定することで、発光領域に求められる結晶性により近いバッファ層とすることが可能となる。なお、前段バッファ層に施す熱処理温度の上限値は、特に限定されないが、過度に高温にしても製造コスト高を招くことにもなるので、例えば1100℃程度にしておけば十分である。

- 次に、用いる基板の具体例としては、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、シリコン、炭化シリコン、砒化ガリウムあるいはガラス等を挙げることができる。この中でも、発光領域を構成するZn系化合物における結晶構造（例えば、ZnOに代表されるウルツ鉱型結晶構造）やその格子定数などを考慮した場合、特に、酸化アルミニウムの単結晶基板であるサファイア基板が本発明には好適であると言える。このようにサファイア基板を用いることで、発光領域を構成するZn系化合物との結晶整合性を良好なものとするのに有効となる。一方、製造コストをより低減化させる意味では、特に、ガラス基板を選択するのが好適であると言える。

- 25 次に、本発明における前段バッファ層に施す再結晶化のための熱処理であるが、

特には、該熱処理における熱処理雰囲気は、酸素含有雰囲気とすることが望ましい。前段バッファ層は、酸化インジウム錫または酸化亜鉛よりなる形態が特に望ましいことを上述したが、このように、前段バッファ層は基本的に酸素を含んだ組成よりなる。そのため、熱処理中における酸素成分の離脱を抑制し、結晶中における所定の酸素サイトに欠損なく十分に充填させるためには、特には、該熱処理における熱処理雰囲気は酸素含有雰囲気とすることが望ましい。その結果、バッファ層の結晶性をさらに向上させることが可能となる。

次に、本発明におけるバッファ層の形成厚さであるが、特には、バッファ層の層厚は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。前段バッファ層に再結晶化のための熱処理を施しバッファ層となすわけであるが、その際に、バッファ層の層厚を $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えて設定すると、簡便に配向性を高めるための再結晶化を誘起できない場合や、過度に熱処理温度を高温化する必要や熱処理時間を長時間化する必要が生じる場合がある。そのため、特には、バッファ層の層厚は、少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。また、バッファ層の層厚の下限値としては、特に限定されないが、過度に薄くすると、基板と発光領域との構成材料の違いに起因した格子定数などを緩和するというバッファ層の機能が十分に果たせなくなるので $5\text{ nm}$ 以上とすることが望ましい。

次に、本発明のZn系半導体発光素子の第二の製造方法は、

基板の主表面上に、該基板に含まれないIn系化合物またはZn系化合物よりなるバッファ層を形成し、該バッファ層上にZn系化合物よりなる発光領域を形成するZn系半導体発光素子の製造方法であって、

In系化合物またはZn系化合物よりなる積層体を発光領域の形成温度よりも低温で形成した後、発光領域を形成する前に、該積層体を発光領域の形成温度よりも高温で熱処理してバッファ層となすことを特徴とする。

上記本発明の第二の製造方法は、上述した第一の製造方法と同じく、In系化合

物またはZn系化合物よりなる前段バッファ層とされる積層体を形成した後に、該前段バッファ層に再結晶化のための熱処理を施しバッファ層となすものである。ただし、前段バッファ層の形成温度は、発光領域の形成温度よりも低温とし、かつ、前段バッファ層に施す熱処理の熱処理温度は、発光領域の形成温度よりも高温にする

5 ることを前提とする。このように前段バッファ層の形成温度を、発光領域の形成温度よりも低温に設定することで、少なくとも単結晶よりも配向性の低い、多結晶またはアモルファス、もしくはそれら2相を含んだ結晶状態からなる前段バッファ層を簡便に形成することができる。ここで、前段バッファ層の形成温度を、発光領域の形成温度よりも低温に設定する意図は、あくまで、前段バッファ層を、単結晶層

10 として形成した場合に危惧される過度の転位や結晶欠陥発生を効果的に抑制させることである。つまり、例えば、公知のRS-MBE装置を用いて、形成温度を低温化させつつも、ラジカル酸素などのフリーラジカル特性を用いて単結晶層として形成させる意図のものではない。そして、前段バッファ層を、発光領域の形成温度よりも高温に設定した熱処理温度にて再結晶化させることで、発光領域に要求される結晶性（単結晶状態）により近い、もしくは同程度の結晶性にまで配向性が高め

15 られたバッファ層となすことが簡便に可能となる。また、このように、前段バッファ層に施す熱処理の熱処理温度を、発光領域の形成温度よりも高温に設定することで、該熱処理の熱処理時間を過度に長時間化することなく高品質なバッファ層となすことが可能となるので、製造コストも効果的に低減することができる。

20 上記した本発明の第二の製造方法は、前段バッファ層の形成温度、該前段バッファ層に施す熱処理の熱処理温度、発光領域の形成温度の三者の大小関係を限定することにより、高品質なバッファ層を簡便に形成することを可能とし、ひいては発光領域の品質向上を可能とするものである。次に、このような温度の大小関係を限定することで、同様な効果を挙げることを可能とする第三の製造方法について説明す

25 る。

本発明のZn系半導体発光素子の第三の製造方法は、

基板の主表面上に、該基板に含まれないIn系化合物またはZn系化合物よりなるバッファ層を形成し、該バッファ層上にZn系化合物よりなる発光領域を形成するZn系半導体発光素子の製造方法であって、

- 5     In系化合物またはZn系化合物よりなる積層体を発光領域の形成温度よりも低温で形成した後、発光領域を形成する前に、該積層体を、発光領域の形成温度と該積層体の形成温度との間に位置する第一の熱処理温度にて熱処理した後、発光領域の形成温度よりも高温に設定した第二の熱処理温度にて、さらに熱処理することによりバッファ層となすことを特徴とする。
- 10    上記本発明の第三の製造方法において、前段バッファ層を発光領域の形成温度よりも低温で形成させる点は、上述の第二の製造方法と同じである。しかしながら、第三の製造方法においては、前段バッファ層に対して2段階の再結晶化のための熱処理を施すことによりバッファ層となすものとされる。まず、前段バッファ層に対して、発光領域の形成温度と前段バッファ層の形成温度との間に位置する第一の熱
- 15    処理温度にて1段階目の熱処理を施す。そして、その後、さらに発光領域の形成温度よりも高温に設定した第二の熱処理温度にて2段階目の熱処理を施す。このような2段階の熱処理を前段バッファ層に施すことにより、1段階目の熱処理にては、急激な結晶粒の成長を抑えた形で再結晶化を促すことになり、結果として粒界の偏析などの結晶性を乱す要因を効果的に抑えることが可能となる。そして、1段階目
- 20    にて予備的に配向性を高めた結晶状態に対して、2段階目の熱処理を施すことにより、さらに配向性の高い結晶状態とすることが可能となる。このように、第三の製造方法を用いても、第二の製造方法と同様にして、高品質なバッファ層を簡便に形成することが可能であり、ひいては発光領域の品質向上を可能とする。

- 25    上述した第三の製造方法においては、バッファ層を次のように形成させることで、結晶性のさらなる向上を可能とする。すなわち、本発明の第三の製造方法における

バッファ層は、該バッファ層の第一層部分とされる積層体（上記前段バッファ層）を、第一の熱処理温度にて熱処理した後、該積層体上にI n系化合物またはZ n系化合物を積層させてバッファ層の第二層部分を形成し、その後、第二の熱処理温度にて熱処理することにより形成されることを特徴とする。

- 5      まず、前段バッファ層とされる積層体を、発光領域の形成温度よりも低温で形成する。この前段バッファ層は、バッファ層を構成する第一層部分とされる。そして、該前段バッファ層に対して第一の熱処理温度にて熱処理を施す。ここまでは、上述と同様な製造過程である。この後、第一の熱処理温度にて熱処理を施した前段バッファ層上にI n系化合物またはZ n系化合物を積層させてバッファ層の第二層部分
- 10    を形成させる。ただし、第二層部分は第一層部分と同一の構成材料からなるものであり、その形成温度は、発光領域の形成温度よりも低温とされる。このように形成される第二層部分は、下地層となる第一層部分との結晶整合性が、第一層部分と基板との結晶整合性に比べて良好なものとなるので、第一層部分に比べて転位や結晶欠陥などの発生がより抑制された結晶性に優れたものとなる。そして、第二層部分
- 15    を形成した後、第二の熱処理温度にて熱処理することによりバッファ層が形成されることになる。その結果、バッファ層をより結晶性が向上したものとすることが可能となる。

- ここまでに、本発明の第二、第三の製造方法について述べてきたが、発光領域の形成温度は、特には、300℃以上1000℃以下に設定するのが望ましい。発光
- 20    領域は、当然、配向性が高い結晶性に優れたものとする必要があるが、その形成温度が300℃未満であると、バッファ層の結晶性が十分に確保された状態でも、配向性を十分に高めるための結晶化エネルギーを熱エネルギーとして付与できない場合がある。その意味において、形成温度は高いほどよいが、過度に高温に設定することは、製造コスト高を招くこととなり、構成材料によっては蒸発量が増大してし
- 25    まう場合もあるので、上限値としては1000℃としておくのが望ましい。これら

内容より、発光領域の形成温度は、300℃以上1000℃以下に設定するのが好適である。

また、本発明の第二、第三の製造方法において、バッファ層の構成材料の具体例やその好適材料、バッファ層の好適な層厚、前段バッファ層とされる積層体の好適な形成温度範囲、さらには、前段バッファ層に施す熱処理の好適な熱処理雰囲気は、  
5 第一の製造方法に付随した形で上記した内容と同様なものが好適に適用できる。よって、これらの説明は省略する。

上述してきた本発明の製造方法を用いることで、簡便にバッファ層の品質を高めることが可能となり、ひいては発光領域の品質を高めることが可能となる。その結果、製造されるZn系半導体発光素子を発光特性に優れたものとできる。すなわち、  
10 本発明のZn系半導体発光素子は、基板の主表面上に積層形成された、該基板に含まれないIn系化合物またはZn系化合物からなるバッファ層と、Zn系化合物からなる発光領域とを少なくとも有し、該バッファ層は、多結晶層またはアモルファス層に、結晶化処理が施されたものであることを特徴とする。このように、本発明  
15 のZn系半導体発光素子におけるバッファ層は、多結晶層またはアモルファス層に、結晶化処理が施されたものとされる。ここで、結晶化処理が施される多結晶層またはアモルファス層とは、上述した前段バッファ層に相当するものであり、結晶化処理とは、上述した再結晶化させるための熱処理に相当するものである。その結果、  
上述のとおりバッファ層の品質を簡便に効果的に高めることが可能となる。

20

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のZn系半導体発光素子の一実施形態に係わる要部の概略断面図。

図2は、本発明のZn系半導体発光素子の一実施形態を示す概略断面図。

図3Aは、本発明のZn系半導体発光素子におけるバッファ層の製造過程の第1  
25 例を示す概略工程図。

図3Bは、本発明のZn系半導体発光素子におけるバッファ層の製造過程の第2例を示す概略工程図。

図3Cは、本発明のZn系半導体発光素子におけるバッファ層の製造過程の第3例を示す概略工程図。

5 図4Aは、本発明のZn系半導体発光素子におけるバッファ層の製造過程の第4例を示す概略工程図。

図4Bは、本発明のZn系半導体発光素子におけるバッファ層の製造過程の第5例を示す概略工程図。

10 図4Cは、本発明のZn系半導体発光素子におけるバッファ層の製造過程の第6例を示す概略工程図。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態を、図面を用いて説明する。

図1は、本発明の一実施形態を説明するための発光素子要部の積層構造を模式的に示すものである。図1に示すように、サファイア基板1の主表面上に、ZnOからなるバッファ層2を形成する。そして、 $Mg_{1-a}Zn_aO$  ( $0 \leq a \leq 1$ ) (以下、MgZnOとも言う) からなるn型MgZnO層3、Zn系化合物からなる活性層4、さらにp型MgZnO層5を、エピタキシャル成長法により格子整合形態にて積層させることで、ダブルヘテロ型の発光領域とされる発光層部10が形成される。

15 活性層4の構成材料は、目的とする発光波長に応じて、例えば、ZnOや、ZnOを母物質してZnサイトの一部をMgで置換したもの又はOサイトの一部をS、S

20 e、Teなどで置換したものなどが適宜選択される。また、バッファ層2は、多結晶層またはアモルファス層とされる前段バッファ層を積層させた後に、発光層部10を形成する前に熱処理による結晶化処理がなされたものとされる。このようにバ

25 ッファ層を形成することで、転位や結晶欠陥などの発生が低減化された結晶性に優

れたバッファ層を簡便に形成することができる。

図1に示すバッファ層2を除く各層および、バッファ層2となすための前段バッファ層のエピタキシャル成長は、MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) 法もしくはMBE (Molecular Beam Epitaxy) 法などにて成長させることができる。なお、本明細書においてMBEは、金属元素成分源と非金属元素成分源との両方を固体とする狭義のMBEに加え、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を固体とするMOMBE (Metal Organic Molecular Beam Epitaxy)、金属元素成分源を固体とし非金属元素成分源を気体とするガスソースMBE、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を気体とする化学ビームエピタキシ(CBE (Chemical Beam Epitaxy)) を概念として含む。また、バッファ層2をなすために、結晶化処理に先立ち形成される前段バッファ層に限って言えば、上記のエピタキシャル成長法に係わる方法以外にも、スパッタリング法や、DCマグネットを援用したスパッタリング法、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法などを用いて形成させてもよく、特に、バッファ層の構成材料をZnOなどのZn系化合物以外の例えばITOとした場合は、スパッタリング法を用いて形成するのがよい。つまり、バッファ層の構成材料により結晶成長モードなどの結晶成長条件が変化するので、必要とされる形成温度や形成時間なども加味して、前段バッファ層の形成方法は、公知の化学蒸着法や物理蒸着法より適宜選択すればよい。第一に重要な点は、前段バッファ層を、アモルファス層または多結晶層といった単結晶層よりも結晶の連続性や周期性が低い層として形成することである。

そこで、前段バッファ層の形成条件であるが、少なくとも形成温度を400℃以下と設定するのがよい。例えば、前段バッファ層をアモルファス層として形成する場合は、常温から350℃程度の範囲に、多結晶層として形成する場合は、350℃程度から400℃の範囲に形成温度を適宜設定する。このようにして前段バッファ層を形成した後に、該前段バッファ層に対して結晶化処理のための熱処理を施



すことになる。この熱処理は、再結晶化にて配向性を高めるためになすわけである  
ので、特により高温に設定するのが望ましい。例えば、前段バッファ層の形成温度  
よりも少なくとも高温に設定する。また、熱処理の処理温度をより高温にすること  
で、処理時間を短縮することが可能となる。例えば、熱処理温度を1100℃とし  
5 た場合は、熱処理を30秒程度施し、熱処理温度を800℃とした場合は、熱処理  
を10分程度施すといった具合である。このようにして、MOVPE装置などの気  
相成長装置や、スパッタリング装置などを用いて、熱処理温度を300～110  
0℃の範囲に、熱処理時間を30秒から30分の範囲にそれぞれ適宜設定される熱  
処理を施すことで、配向性が高められたバッファ層とすることができる。また、こ  
10 のような前段バッファ層に施す熱処理の熱処理雰囲気は、特に、酸素含有雰囲気  
(酸化雰囲気)にするのがよい。例えば、酸化性ガスとしての亜酸化窒素や酸素を  
用いることで酸化雰囲気を作り出すことで、酸素欠損が効果的に抑制されたバッ  
ファ層となすことができる。

上記のような熱処理を前段バッファ層に施すことで図1におけるバッファ層2は  
15 形成される。その後、発光層部10を、例えばMOVPE装置にて、300～80  
0℃程度の形成温度で形成する。また、図1におけるn型MgZnO層2には、n  
型ドーパントとしてB、Al、Ga、Inの1種又は2種以上が含有される。II  
I族元素であるB、Al、Ga、Inは、II族元素であるMg、Zn元素を置換  
し、n型キャリアをドーピングすることが可能である。n型MgZnO層2の結晶  
20 性を考慮し、Zn元素のイオン半径に近いGaを、n型ドーパントとして選択する  
ことが好適である。

他方、p型MgZnO層5には、p型ドーパントとしてLi、Na、Cu、N、  
P、As、Al、Ga、Inの1種又は2種以上が含有される。I族元素であるL  
i、Naは、II族元素であるMg、Znサイトを置換し、V族元素であるN、P、  
25 Asは、VI族であるOサイトを置換することによりp型キャリアをドーピングす

ることが可能である。CuOは、ノンドーピングでp型半導体であるので、CuをドーピングしCuOを生成することにより、Cuはp型ドーパントとして機能することになる。また、Al、Ga、In、Liは、Nと共添加することにより、良好なp型特性をより確実に得ることができる。さらに、p型MgZnO層5の結晶性を考慮して、ZnもしくはO元素にイオン半径に近いNと、Ga、Al及びInの一種又は2種以上、特にGaとを選択することが好適である。

図1におけるバッファ層2となる前段バッファ層や、それを除く各層を気相成長装置にて形成する場合、それぞれ層の主原料としては次のようなものを用いることができる。

10 ・酸素成分源ガス：酸素ガスを用いることもできるが、酸化性化合物ガスの形で供給することが、後述する有機金属との過度の反応を抑制する観点において望ましい。具体的には、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>、COなど。本実施形態では、N<sub>2</sub>O（亜酸化窒素）を用いている。

・S源ガス：H<sub>2</sub>Sなど。

15 ・Se源ガス：H<sub>2</sub>Seなど。

・Te源ガス：H<sub>2</sub>Teなど。

・Zn源（金属成分源）ガス：ジメチル亜鉛（DMZn）、ジエチル亜鉛（DEZn）など。

20 ・Mg源（金属成分源）ガス：ビスシクロペンタジエニルマグネシウム（Cp<sub>2</sub>Mg）など。

p型ドーパントとして、Al、Ga及びInの1種又は2種以上を、Nとの共添加により良好なp型ドーパントとして機能させることができる。ドーパントガスとしては以下のようなものを使用できる。

25 ・Al源ガス：トリメチルアルミニウム（TMA1）、トリエチルアルミニウム（TEA1）など。

・Ga源ガス：トリメチルガリウム (TMGa)、トリエチルガリウム (TEGa) など。

・In源ガス：トリメチルインジウム (TMIn)、トリエチルインジウム (TEIn) など。

- 5 p型ドーパントとして金属元素 (Ga) とともにNが使用される場合、p型Mg Zn O層の気相成長を行なう際に、N源となる気体 (例えばNH<sub>3</sub>など) を、Ga源となる有機金属ガスとともに供給するようにする。また、例えば、酸素成分源として使用するN<sub>2</sub>OをN源としても機能させる形にしてもよい。

- n型ドーパントとして、Al、Ga及びInの1種又は2種以上を添加すること  
10 によりn型キャリアをドーピングすることができる。ドーパントガスとしては、上記同様なものを使用できる。

- Mg Zn Oは真空雰囲気中での気相成長時に、酸素欠損が非常に生じやすく、導電型が必然的にn型となる傾向がある。そこで、図1におけるn型Mg Zn O層3の成長に際しては酸素欠損を積極的に生じさせてn型とする方法をとることも可能  
15 で、活性層4及びp型Mg Zn O層5を成長する場合よりも酸素含有雰囲気圧力を下げる (例えば $1 \times 10^3$  Pa未満とする) ことが有効である。また、同時にn型ドーパントを導入する形で層成長を行なうことにより積極的にn型キャリアをドーピングすることも可能である。あるいは、供給原料のII族とVI族との比 (供給II/VI比) を大きくしても良い。

- 20 他方、活性層4及びp型Mg Zn O層5を成長させる場合、 $1 \times 10^3$  Pa以上の圧力を有した酸素含有雰囲気下で行なうことにより、成膜中の酸素欠損発生をより効果的に抑制でき、良好な特性の活性層4あるいはp型Mg Zn O層5を得ることができる。この場合、より望ましくは、酸素分圧 (O<sub>2</sub>以外の酸素含有分子も、含有される酸素をO<sub>2</sub>に換算して組み入れるものとする) が $1 \times 10^3$  Pa以上と  
25 するのがよい。さらに、p型Mg Zn O層5を成長させる場合、p型Mg Zn O層

5の主原料となるガス流量を間欠的に中断させ、酸化を促進することで酸素欠損発生をさらに抑制することができる。

以上のようにして発光層部10の形成が終了すれば、図2に示すように活性層4及びp型MgZnO層5の一部をフォトリソグラフィ等により一部除去して、ITO等からなる透明電極23を形成する一方、残余のp型MgZnO層5上には金属電極22を形成し、その後、サファイア基板1とともにダイシングすればZn系半導体発光素子100が得られる。この場合、光取出は、主として透明なサファイア基板1側から行なうことになる。

以上、本発明の一実施形態を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、請求の範囲の記載に基づく技術的範囲を逸脱しない限り、種々の変形ないし改良を付加することができる。例えば、図1では発光層部がダブルヘテロ型とされるが、シングルヘテロ型のものとしてもよいし、図1では基板側よりn型層、p型層の順に形成される形であるが、基板側よりp型層、n型層の順に形成される形としてもよい。

本発明の主旨は、バッファ層の形成形態に係わるものである。そこで、バッファ層の製造過程およびその形成形態について、種々の実施形態とともに説明する。図3A～図3Cは、バッファ層の製造過程を示すものである。図3A～図3Cに示すように、基板1の主表面上にIn系化合物またはZn系化合物よりなる前段バッファ層2'を形成した後、前段バッファ層2'に対して再結晶化のための熱処理を施しバッファ層2となすものである。前段バッファ層の形成方法や熱処理条件などは上述同様に行うことができる。図3Aは、前段バッファ層2'を多結晶層またはアモルファス層と形成させる場合に対応するものとし、この際、前段バッファ層2'を多結晶層として形成する場合、基板1をサファイア基板などの単結晶基板とすることで、単結晶基板の主軸方向、つまり層厚方向に配向した多結晶層を簡便に形成することが可能となる。一方、前段バッファ層2'をアモルファス層として形

成する場合も、基板 1 をサファイア基板などの単結晶基板とすることで、前段バッファ層 2' に対して熱処理を施し再結晶化させる際に結晶配向しやすいものとして行うことができる。

図 3 B および図 3 C は、基板 1 を単結晶基板とし、前段バッファ層 2' を多結晶層として形成する場合に対応する。また、前段バッファ層 2' は、基板 1 の主表面から自身の最表面に至る柱状結晶粒が、基板 1 の主表面上に密集配列したものとされる。このような層厚方向に配向した柱状結晶粒を密集配列させるには、その形成過程において、層厚方向の特定区間にて層面内全域が被覆されないように、構成材料の主原料の配給量（例えば、気相成長法であればガス流量）などを適宜調整すればよい。このような前段バッファ層 2' とすることで、より転位や結晶欠陥が低減されたバッファ層 2 とできる。また、図 3 B および図 3 C に示すように、特に、前段バッファ層 2' の最表面にて、少なくとも隣接する柱状結晶粒との結晶粒間に隙間が生じるようにするのがよい。さらに、例えば基板 1 としてサファイア基板を、前段バッファ層 2' の構成材料として ZnO などの Zn 系化合物を採用した場合、サファイア基板の A 面を主表面として、該主表面上に前段バッファ層 2' を積層させることで、それぞれ柱状結晶粒の層面内における配向軸を同軸方向に揃えることも可能である。勿論、それぞれ隣接する柱状結晶粒同士の結晶粒間には隙間が形成されているので、層面内方向への結晶成長は抑制されたものとなる。その結果、転位や結晶欠陥の発生を効果的に抑制された前段バッファ層とすることができるとともに、より簡便に高品質なバッファ層とすることが可能となる。

バッファ層の形成過程は、次のような方法にて行うこともできる。その例を図 4 A ～図 4 C に示す。図 4 A ～図 4 C におけるバッファ層 2 もまた、基板 1 の主表面上に前段バッファ層 2' を形成し、該前段バッファ層 2' に対して再結晶化のための熱処理を施すことにより形成される。しかしながら、図 4 A ～図 4 C における前段バッファ層 2' の形成温度は、発光領域とされる発光層部の形成温度よりも少な

くとも低温とする。発光層部の形成温度は、上記したように例えば300～1000℃程度の範囲とされる。この温度範囲は、発光層部の結晶状態をより単結晶に近づける（単結晶も含む）ために、構成材料などを考慮して設定される範囲である。

そこで、発光層部の形成温度よりも少なくとも低温にて前段バッファ層2'を形成

5 することで、該前段バッファ層2'を単結晶層よりも配向性の低い、アモルファスや多結晶またはそれら2相を含む層とすることができる。そして、図4Aにおいては、前段バッファ層2'に対して発光層部の形成温度よりも高温に設定された熱処理温度にて熱処理を施すことにより、高品質なバッファ層2となすことができる。

図4Bにおいては、前段バッファ層2'に対して、発光層部の形成温度と前段バッ

10 ファ層2'の形成温度の間に位置する第一の熱処理温度にて1段階目の熱処理を施し、その後、さらに発光層部の形成温度よりも高温の第二の熱処理温度にて二段階目の熱処理を施すことにより、高品質なバッファ層2となすものである。さらに、

図4Cにおいては、図4Bにおける一段階目の熱処理と二段階目の熱処理との間に、前段バッファ層2'と同組成を構成材料とする第二層部分2''を、前段バッファ層

15 2'を第一層部分2'として、その上にさらに積層形成させるものである。第二層部分2'の形成温度もまた、発光層部の形成温度よりも低温とする。このように図4Cにおけるバッファ層2は、第一層部分2'と第二層部分2''とからなり、図4Bのバッファ層2よりも高品質なものとなすことが可能となる。図4A～図4Cに示すように、前段バッファ層の形成温度、前段バッファ層に施す熱処理の温度、発

20 光層部の形成温度の三者の大小関係を規定することによっても、効果的にバッファ層の品質を簡便に高めることが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 基板の主表面上に、該基板に含まれないI n系化合物またはZ n系化合物よりなるバッファ層を形成し、該バッファ層上にZ n系化合物よりなる発光領域を形成するZ n系半導体発光素子の製造方法であって、

前記基板の主表面上に多結晶層またはアモルファス層の積層体を形成した後、前記発光領域を形成する前に、前記積層体を熱処理して前記バッファ層となすことを特徴とするZ n系半導体発光素子の製造方法。

2. 前記基板は単結晶基板であり、前記積層体を、前記単結晶基板の主軸方向に配向した結晶粒からなる多結晶層として形成することを特徴とする請求の範囲第1項記載のZ n系半導体発光素子の製造方法。

3. 前記積層体を、前記基板の主表面上から該積層体の最表面に至る柱状結晶粒が、該基板の主表面上に密集配列したものとして形成することを特徴とする請求の範囲第2項記載のZ n系半導体発光素子の製造方法。

4. 前記柱状結晶粒を、前記積層体の最表面にて、少なくとも自身と隣接する前記柱状結晶粒との結晶粒間に隙間が生じる形で形成することを特徴とする請求の範囲第3項記載のZ n系半導体発光素子の製造方法。

5. 前記基板は単結晶基板であり、前記積層体をアモルファス層として形成し、該積層体を熱処理して多結晶のバッファ層となすことを特徴とする請求の範囲第1項記載のZ n系半導体発光素子の製造方法。

6. 前記熱処理の温度を、前記積層体の形成温度よりも高温に設定することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のZ n系半導体発光素子の製造方法。

7. 前記基板はサファイア基板であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項又は第5項に記載のZ n系半導体発光素子の製造方法。

8. 前記基板はガラス基板であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のZ n

系半導体発光素子の製造方法。

9. 前記バッファ層は、酸化インジウム錫または酸化亜鉛よりなることを特徴とする請求の範囲第1項記載のZn系半導体発光素子の製造方法。

10. 基板の主表面上に、該基板に含まれないIn系化合物またはZn系化合物よりなるバッファ層を形成し、該バッファ層上にZn系化合物よりなる発光領域を形成するZn系半導体発光素子の製造方法であって、

前記In系化合物または前記Zn系化合物よりなる積層体を前記発光領域の形成温度よりも低温で形成した後、前記発光領域を形成する前に、該積層体を前記発光領域の形成温度よりも高温で熱処理して前記バッファ層となすことを特徴とするZn系半導体発光素子の製造方法。

11. 基板の主表面上に、該基板に含まれないIn系化合物またはZn系化合物よりなるバッファ層を形成し、該バッファ層上にZn系化合物よりなる発光領域を形成するZn系半導体発光素子の製造方法であって、

前記In系化合物または前記Zn系化合物よりなる積層体を前記発光領域の形成温度よりも低温で形成した後、前記発光領域を形成する前に、該積層体を、前記発光領域の形成温度と前記積層体の形成温度との間に位置する第一の熱処理温度にて熱処理した後、前記発光領域の形成温度よりも高温に設定した第二の熱処理温度にて、さらに熱処理することにより前記バッファ層となすことを特徴とするZn系半導体発光素子の製造方法。

12. 前記バッファ層は、該バッファ層の第一層部分とされる前記積層体を、前記第一の熱処理温度にて熱処理した後、該積層体上に前記In系化合物または前記Zn系化合物を積層させて前記バッファ層の第二層部分を形成し、その後、前記第二の熱処理温度にて熱処理することにより形成されることを特徴とする請求の範囲第11項記載のZn系半導体発光素子の製造方法。

13. 前記バッファ層は、酸化インジウム錫または酸化亜鉛よりなることを特徴



とする請求の範囲第10項ないし第12項のいずれか1項に記載のZn系半導体発光素子の製造方法。

14. 前記積層体の形成温度は、400℃以下に設定することを特徴とする請求の範囲第6項、第10項又は第11項のいずれか1項に記載のZn系半導体発光素子の製造方法。

15. 前記発光領域の形成温度は、300℃以上1000℃以下に設定することを特徴とする請求の範囲第10項または第11項に記載のZn系半導体発光素子の製造方法。

16. 前記熱処理における熱処理雰囲気は、酸素含有雰囲気とすることを特徴とする請求の範囲第1項、第10項又は第11項のいずれか1項に記載のZn系半導体発光素子の製造方法。

17. 前記バッファ層の層厚は、1μm以下とすることを特徴とする請求の範囲第1項、第10項又は第11項のいずれか1項に記載のZn系半導体発光素子の製造方法。

18. 基板の主表面上に積層形成された、該基板に含まれないIn系化合物またはZn系化合物からなるバッファ層と、Zn系化合物からなる発光領域とを少なくとも有し、該バッファ層は、多結晶層またはアモルファス層に、結晶化処理が施されたものであることを特徴とするZn系半導体発光素子。

図1

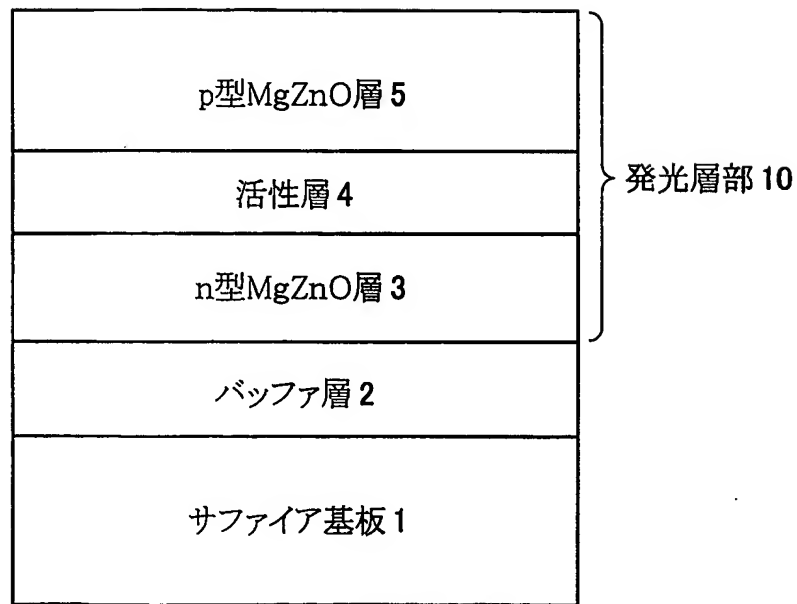


図2

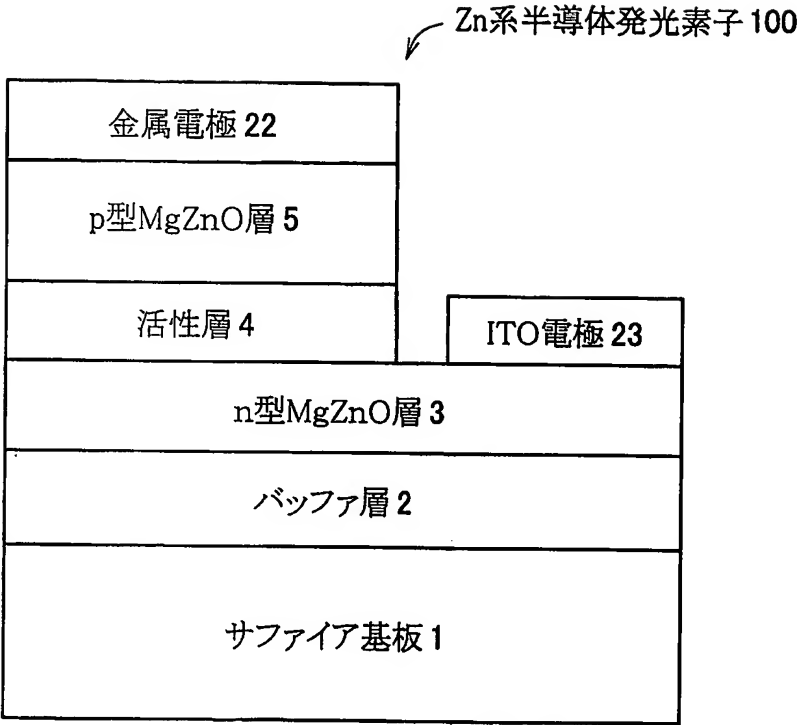


図3A

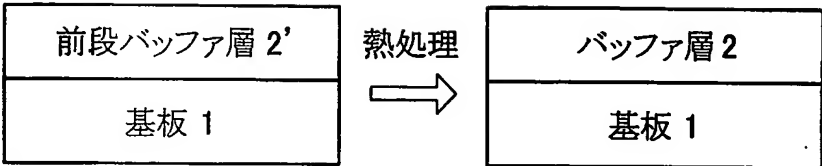


図3B

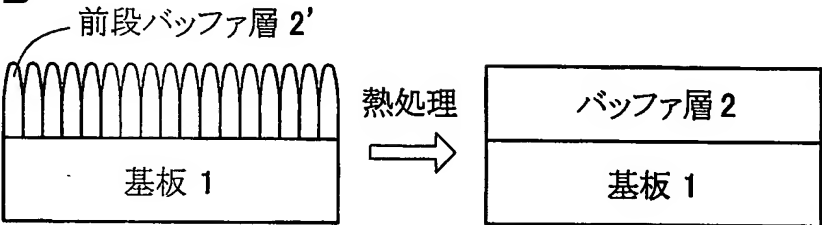


図3C

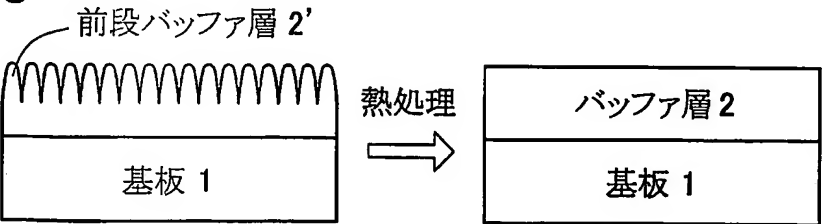


図4A



図4B

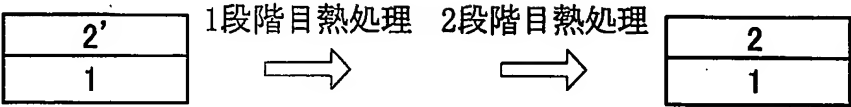


図4C

